ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 13 AOÛT 1951.

PRÉSIDENCE DE M. GASTON JULIA.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

M. le **Président** souhaite la bienvenue à M. **Walter Lambert**, Correspondant de l'Académie, Président de l'Association internationale de Géodésie, qui assiste à la séance.

CHIMIE AGRICOLE. — *Réaction des sols à l'apport de phosphates solubles. Doses isodynames.* — Note de MM. **Albert Demolon** et **Pierre Boischot**.

Les recherches que nous relatons concernent l'effet d'un apport de phosphates solubles sous forme de superphosphate sur la concentration des solutions existant dans les sols. Elles ont porté sur un nombre important de sols, de pH compris entre 5,7 et 8,3. La technique adoptée consistait à leur ajouter des doses croissantes de superphosphate en présence d'eau; le rapport terre/eau était constant et égal à 1:2. Après 6 h d'agitation, on dosait P_2O_5 restant en solution. On sait que dans ces conditions, il y a fixation rapide de P_2O_5 à l'état de combinaisons relativement insolubles par voie d'adsorption en présence de l'argile calcique ou de CO_3Ca [1]. Quant au phosphate dicalcique précipité provenant de la dissociation de PO_4HCa, il n'introduit aucune perturbation, sa solubilité étant très supérieure aux concentrations des solutions présentes dans le sol.

Dans le diagramme ci-joint, nous avons fait figurer quelques-unes des courbes obtenues. Pour fixer les idées, nous indiquerons :

1° Qu'une dose de 500 kg : ha de super à 16 %, soit 80 kg de P_2O_5, correspond à environ 2 mg de P_2O_5 pour 100 g de terre; 2° Que dans un milieu dénué de pouvoir fixateur et pour le rapport 1/2 adopté, la concentration de la solution serait de 10 mg par litre.

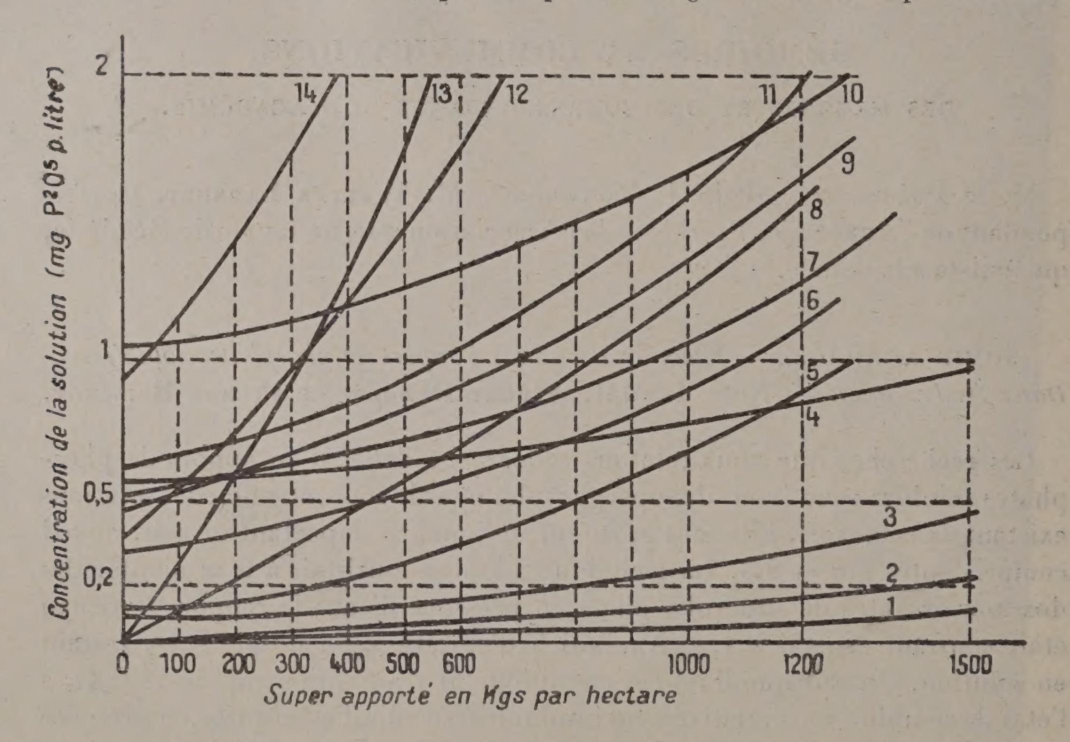
---

[1] Barbier et Chabannes, *Ann. Agr.*, 16, 1946, p. 733 et 19, 1949, p. 343; Boischot, Coppenet et Hébert, *Ann. Agr.*, 19, 1949, p. 103.

Les chiffres de 0,1 à 1 mg, observés dans nos expériences, impliquent une fixation de 99 à 90 %, due à ce qu'on se trouve fort éloigné de la saturation. Celle-ci peut atteindre dans un sol de limon 50 milliéq. pour 100 g ([2]), soit environ 5000 kg de P_2O_5 : ha; ce chiffre peut s'abaisser au-dessous de 1000 kg. On conçoit donc qu'une même dose d'engrais amènera les sols à un niveau plus ou moins éloigné de la zone de saturation.

L'examen des courbes conduit en outre à un certain nombre de conclusions indépendantes de toute considération relative à la nature des réactions :

On constate, tout d'abord, que chaque sol réagit d'une façon particulière.



Les équilibres dépendent uniquement de la constitution du complexe absorbant, c'est-à-dire de la teneur en argile et en matières humiques. Tandis que l'accroissement du taux d'argile augmente la fixation, les humates exercent une action opposée c'est-à-dire protectrice, même à petites doses, soit par revêtement des micelles argileuses ([3]), soit par une action d'antagonisme entre les deux anions ([4]).

La concentration initiale est souvent faible et voisine de 0,1 mg : l. Elle reste comprise entre 0,20 et 0,40 dans un grand nombre de sols en culture; dans certains cas, elle atteint l'optimum soit 1 à 3 mg, notamment pour des

---

([2]) S. Toth et F. Bear ont trouvé de 0,03 à 64,4 m. éq., *Soil Sc.*, 64, 1947, p. 199.

([3]) Chaminade, *Ann. Agr.*, 14, 1944, p. 1653.

([4]) Demolon et Bastisse, *Ann. Agr.*, 4, 1934, p. 53.

terres sableuses ou humifères, sans que l'analyse permette de prévoir ce résultat. C'est seulement pour des sols de même constitution que la concentration initiale de la solution présente une corrélation positive avec la teneur en P_2O_5 dit « assimilable ». Les courbes étant alors parallèles, cette dernière constitue dans ces conditions un critérium des doses nécessaires à l'obtention d'un même niveau final.

Les courbes des concentrations en fonction des doses croissantes de P_2O_5 se montrent très variables et indépendantes du taux initial : elles ont une allure ascendante jusqu'aux doses maxima utilisées. Comme elles sont sensiblement rectilignes dans la région voisine de l'origine qui nous intéresse particulièrement, le pouvoir de rétention du sol peut être mesuré par la pente ou, de façon plus expressive pour l'agronome, par l'accroissement de concentrations « C » résultant d'une même dose ajoutée (500 kg par ex.). On se trouve ainsi amené à introduire la notion *d'isodynamie*. Deux doses seront dites « *isodynames* » lorsque, appliquées à des sols différents, elles accroissent d'une même quantité la concentration d'équilibre de la solution du sol. Ces doses sont inversement proportionnelles à « C » et varient pratiquement dans le rapport de 1 à 10. Une augmentation de 0,1 nécessite en général une dose de 50 à 250 kg de superphosphate, cette quantité pouvant être beaucoup plus élevée dans les sols à fort pouvoir de rétention.

Par ailleurs, les doses nécessaires pour atteindre 1 mg par litre peuvent dépasser 1500 kg. On conçoit donc l'intérêt d'une fumure de fond destinée à relever la concentration initiale des sols reconnus pauvres à l'analyse quand la valeur de C est basse.

Les parcelles du Centre de Versailles qui, depuis 1930, reçoivent annuellement des doses élevées d'engrais, ont été examinées au même point de vue. Le sol laissé nu est un limon moyen voisin de la neutralité.

	Quantité P_2O_5 incorporée annuellement kg : ha.	pH initial 1930.	pH final 1950.	Concentration de la solution du sol (mg P_2O_5/l) sans apport.	Accroissement pour 500 kg de super.
Phosphate d'ammoniaque..	375	6,5	5,3	32	2,8
Superphosphate...........	160	6,5	6,1	8,0	1,0
Phosphate naturel.........	300	6,5	6,6	2,8	0,6
Fumier (100 t : ha an).....	300	6,5	7,2	38	5,0
CO_3Ca (1800 kg : ha)......	–	6,5	8,3	traces	0
Terre initiale.............	–	6,5	6,3	0,24	0,6

Les parcelles recevant chaque année 375 kg P_2O_5 : ha du phosphate d'ammoniaque sont parvenues à saturation après un apport d'environ 5 t de P_2O_5, soit 54 milliéq. pour 100 g, ou 1,30 ‰ de P_2O_5 soluble dans le réactif citrique. La parcelle ayant constamment reçu du super (3 t P_5O_5 : ha) fournit une concentration initiale moins élevée et n'a d'ailleurs pas atteint sa capacité de

saturation. L'effet du phosphate naturel, beaucoup moins marqué, est cependant positif. L'apport de fumier met en évidence l'action mobilisante des matières humiques; il a relevé au maximum la concentration initiale. Enfin, CO_3Ca a déterminé le blocage de P_2O_5 qui accompagne toujours le surchaulage.

Ces divers résultats confirment nos observations antérieures [5] sur l'insuffisance de la détermination du stock de P_2O_5 dit « assimilable » et même de l'expérimentation culturale en un point donné, lorsqu'il s'agit de préciser les doses d'engrais recommandables dans chaque cas particulier.

Nous avons défini antérieurement la « concentration critique d'équilibre » [6]. Il est préférable, en pratique, dans la détermination des doses de superphosphates, d'utiliser le coefficient d'efficacité dont nous venons d'indiquer un mode simple de détermination. On tiendra ainsi compte de la réaction individuelle de chaque sol On s'apercevra que l'absence de réponse constatée au champ n'est pas toujours imputable à la richesse du sol, mais qu'elle peut être due à l'insuffisance des doses appliquées.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Acta morphologica Academiæ scientiarum Hungaricæ*, Tomus I, fasciculus I.

2° Ali Razmara. — *Géographie de Kurdustan, de Kermanchah, de Putch-Kouh, de Lurestan, de Ghilan et Mazanderan, de Khourasan, des îles du Golfe Persique* (en langue persane).

3° Hossein Ali Razmara. — *Guide géographique de Téhéran. Dictionnaires géographiques de l'Iran* (3 volumes) (en langue persane). *Notice on Razmara Method for teaching topographical Surveying and geodetic Works.*

4° A. Chreki. — *L'Iran géologique et géographique. Irak, extrait des études agricoles, économiques et sociales réservées à l'Encyclopédie du Moyen-Orient. Razmara, homme célèbre d'Iran* (en langue persane).

5° *Œuvres et recherches de l'Acad. Ibrahim Bey Chreki.*

LOGIQUE MATHÉMATIQUE. — *Remarque sur les notions d'indépendance et de non-contradiction.* Note de M. **Alan Rose**, présentée par M. Louis de Broglie.

On dit qu'une formule $\mathfrak{A}$ est *indépendante* d'un ensemble E de formules et d'un ensemble F de règles de déduction si l'on ne saurait déduire $\mathfrak{A}$ des for-

---

[5] *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 1381.

[6] Demolon et Barbier, *Comptes rendus*, **190**, 1930, p. 765.

mules de E en se servant des règles de F. On pourrait supposer que cela revient à affirmer que l'on peut ajouter la formule $\overline{\mathfrak{A}}$ aux formules de E sans aboutir à une contradiction. L'exemple suivant montre qu'il n'en est pas nécessairement ainsi.

Nous supposons que l'ensemble E se compose des formules suivantes :

(*a*) $((X \to \overline{X}) \to X) \to X,$

(*b*) $X \to (Y \to X),$

(*c*) $(\overline{Y} \to \overline{X}) \to (X \to Y),$

(*d*) $(X \to Y) \to ((Y \to Z) \to (X \to Z)),$

que nous considérons comme des formules du calcul des propositions à deux valeurs. Comme règles de déduction nous prenons la substitution et le *modus ponens*. Ensuite, nous prenons pour $\mathfrak{A}$ la formule

$$(\overline{X} \to X) \to X.$$

M. Wajsberg (¹) a démontré que les formules qui sont des thèses de la logique trivalente de Łukasiewicz (²), et ces formules seulement, peuvent se déduire des formules (*a*), (*b*), (*c*), (*d*) au moyen des règles de déduction citées plus haut. Or, puisque la formule $\mathfrak{A}$ prend la valeur 1/2 lorsque X prend la valeur 1/2, on ne saurait déduire $\mathfrak{A}$ des formules (*a*), (*b*), (*c*), (*d*) en se servant des règles citées plus haut. Mais, ajouter aux formules (*a*), (*b*), (*c*), (*d*) la formule

$$\overline{(\overline{X} \to X) \to X}$$

c'est ajouter aux axiomes une formule qui n'est pas une thèse du calcul des propositions à deux valeurs. Il résulte immédiatement d'un théorème de l'auteur sur la saturation des formalisations (³) des calculs des propositions de Łukasiewicz, qu'en se servant des règles de déduction déjà citées, on peut déduire, de l'ensemble d'axiomes ainsi étendu, n'importe quelle formule du calcul des propositions.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Les équations du champ unitaire et leurs approximations*. Note (*) de Mme **Marie-Antoinette Tonnelat**, présentée par M. Louis de Broglie.

La seule hypothèse consiste à supposer le champ antisymétrique assez petit pour en négliger la troisième puissance. Aucune restriction n'a besoin d'être faite sur l'ordre de grandeur des potentiels de gravitation. On examine les solutions obtenues suivant le choix du tenseur de base.

(¹) *Comptes rendus* (*Varsovie*), Classe III, 24, 1931, p. 259.
(²) *Ruch filozoficzny*, 5, 1920, p. 169.
(³) *Math. Annalen*, 122, 1950, p. 296.
(*) Séance du 23 juillet 1951.

Les équations des champs $R_{\mu\nu} = \lambda r_{\mu\nu}$ s'obtiennent à partir d'une fonction d'action convenablement choisie. Dans ces équations $R_{\mu\nu}$ s'exprime en fonction de la connexion affine $\Gamma^\rho_{\mu\nu} = \Gamma^\rho_{\underline{\mu\nu}} + \Gamma^\rho_{\underset{\vee}{\mu\nu}}$ mais, contrairement à ce qui se passe en relativité générale, il existe une certaine latitude dans le choix de $R_{\mu\nu}$: nous avons discuté antérieurement trois possibilités ([1]). D'autre part, la dérivation covariante du tenseur métrique $r_{\mu\nu} = \gamma_{\mu\nu} + \varphi_{\mu\nu}$ n'est pas nulle quand on la rapporte aux coefficients Γ. Elle le devient quand on l'écrit avec des coefficients Δ' dont nous avons, dans chaque cas, précisé la valeur ([1]). En désignant cette dérivation par ; nous avons, par définition, $r_{\mu\nu;\rho} = 0$, équation qui détermine Δ' en fonction des champs $r_{\mu\nu}$.

Pour obtenir les équations des champs il convient donc d'abord d'exprimer $R_{\mu\nu}$ en fonction de Δ'. Posons

$$\Delta'^\rho_{\mu\nu} = \left\{ \begin{matrix} \rho \\ \mu\nu \end{matrix} \right\} + \Delta''^\rho_{\mu\nu}, \quad \text{avec} \quad \Delta''^\rho_{\mu\nu} = u^\rho_{\mu\nu} + \Delta'^\rho_{\underset{\vee}{\mu\nu}} \quad (u^\rho_{\mu\nu} \text{ sym. en } \mu, \nu),$$

les symboles $\{\ \}$ écrits avec les γ désignant les habituels symboles de Christoffel. Après calculs, on trouve que $R_{\mu\nu}$ et, par conséquent, les équations des champs peuvent toujours s'écrire de la manière suivante :

$$R_{\mu\nu} = \mathring{G}_{\mu\nu} + \mathring{D}_\rho \Delta''^\rho_{\mu\nu} - \frac{1}{2} \mathring{D}_\mu \mathring{D}_\nu \operatorname{Log} r + \Delta''^\lambda_{\mu\nu} u_\lambda - \Delta''^\lambda_{\mu\rho} \Delta''^\rho_{\lambda\nu} + K_{\mu\nu} = \lambda r_{\mu\nu}. \tag{1}$$

en désignant par $\mathring{G}_{\mu\nu}$, $\mathring{D}_\rho$ le tenseur de courbure (écrit avec les $\{\ \}$) et les

---

([1]) M. A. Tonnelat, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 2407.

Rappelons les trois cas discutés :

1° $R_{\mu\nu}$, écrit avec les Γ, généralise le tenseur utilisé en relativité générale

$$R_{\mu\nu} = R^\rho_{\mu\nu\rho}(\Gamma) = \partial_\rho \Gamma^\rho_{\mu\nu} - \partial_\nu \Gamma^\rho_{\mu\rho} + \Gamma^\sigma_{\mu\nu} \Gamma^\rho_{\sigma\rho} - \Gamma^\sigma_{\mu\rho} \Gamma^\rho_{\sigma\nu}$$

$r_{\mu\nu;\rho} = 0$ pour une connexion

$$\Delta'^\rho_{\mu\nu} = \Gamma^\rho_{\mu\nu} + \frac{2}{3} \delta^\rho_\mu \Gamma_\nu.$$

2° $R_{\mu\nu}$ s'écrit de la même façon $R^\rho_{\mu\nu}(\Delta)$, avec les coefficients

$$\Delta^\rho_{\mu\nu} = \Gamma^\rho_{\mu\nu} + \frac{1}{3}(\delta^\rho_\mu \Gamma_\nu - \delta^\rho_\nu \Gamma_\mu)$$

$r_{\mu\nu;\rho} = 0$ pour une connexion

$$\Delta'^\rho_{\mu\nu} = \Delta^\rho_{\mu\nu} + \frac{1}{2} r_{\mu\nu}(f^\rho + \bar{f}^\rho) - \frac{1}{2} \delta^\rho_\mu r_{\nu\lambda}(f^\lambda - \bar{f}^\lambda) + \frac{1}{6} \delta^\rho_\nu r_{\mu\lambda} f^\lambda - \frac{1}{2} \delta^\rho_\nu r_{\mu\lambda} \bar{f}^\lambda.$$

3° $R_{\mu\nu}$ est une expression « hermitienne » formée comme suit (*Cf. Einstein*, *Appendix*, 2[e] édit.) :

$$4\, R_{\mu\nu}(\Delta) = 2\left[R^\rho_{\mu\nu\rho}(\Delta) + R^\rho_{\nu\mu\rho}(\tilde{\Delta})\right] - \left[R^\rho_{\rho\mu\nu}(\Delta) + R^\rho_{\rho\nu\mu}(\tilde{\Delta})\right]$$

$r_{\mu\nu;\rho} = 0$ pour une connexion

$$\Delta'^\rho_{\mu\nu} = \Delta^\rho_{\mu\nu} + \frac{1}{2} r_{\mu\nu} \bar{f}^\rho + \frac{1}{6}(\delta^\rho_\mu r_{\lambda\nu} - \delta^\rho_\nu r_{\mu\lambda}) f^\lambda - \frac{1}{2}(\delta^\rho_\mu r_{\nu\lambda} - \delta^\rho_\nu r_{\mu\lambda})(f^\lambda - \bar{f}^\lambda).$$

dérivées covariantes utilisés dans un espace de Riemann. $K_{\mu\nu}$ dépend du tenseur $R_{\mu\nu}$ adopté.

Dans le cas 1° où la compatibilité des équations impose la condition $\sqrt{-r}\,f_\mu = \partial_\rho \mathfrak{F}^{\mu\rho} = 0$, on obtient simplement :

$$(2)\qquad 3K_{\mu\nu} = -2(\partial_\mu \Gamma_\nu - \partial_\nu \Gamma_\mu) \qquad \left(\Gamma_\mu = \Gamma^\rho_{\underset{\vee}{\mu\rho}}\right).$$

Dans les cas 2° et 3° aucune condition de compatibilité n'intervient et f_μ est quelconque. S'il s'agit de $R^\rho_{\mu\nu\rho}(\Delta)$ (cas 2) on a

$$(3)\qquad 2\sqrt{-r}\,K_{\mu\nu} = -r_{\mu\nu}\,\partial_\rho \mathfrak{F}^{\bar\rho} + \sqrt{-r}\left[\partial_\mu\left(f_\nu - f_{\overset{=}{\nu}}\right) - \partial_\nu\left(f_\mu - f_{\overset{=}{\mu}}\right)\right] - \sqrt{-r}\left(f_\mu - f_{\overset{=}{\mu}}\right)\left(f_\nu - f_{\overset{=}{\nu}}\right),$$

tandis que pour l'expression hermitienne qui constitue le tenseur d'Einstein $R_{\mu\nu}(\Delta) = U_{\mu\nu}(\Gamma)$, on obtient

$$(4)\qquad 6\sqrt{-r}\,K_{\mu\nu} = -3r_{\mu\nu}\,\partial_\rho \mathfrak{F}^{\bar\rho} + 3\sqrt{-r}\left[\partial_\mu\left(f_\nu - f_{\overset{=}{\nu}}\right) - \partial_\nu\left(f_\mu - f_{\overset{=}{\mu}}\right)\right] - \sqrt{-r}(\partial_\mu f_\nu - \partial_\nu f_\mu) - 3\sqrt{-r}\left(f_\mu - f_{\overset{=}{\mu}}\right)\left(f_\nu - f_{\overset{=}{\nu}}\right) + \sqrt{-r}\left(f_\mu + f_{\bar\mu}\right)\left(f_\nu - f_{\bar\nu}\right).$$

Les équations des champs sont donc données par (1), $K_{\mu\nu}$ se déduisant de (2), (3) ou (4) suivant le choix du tenseur de base et Δ' étant toujours solution de l'équation $r_{\mu\nu;\rho} = 0$ que nous avons précédemment résolue.

Jusqu'à présent nous n'avons fait aucune approximation. La solution générale de $r_{\mu\nu;\rho} = 0$ conduit aux équations rigoureuses (et non linéaires) des champs. Sans faire aucune hypothèse sur la partie symétrique $\gamma_{\mu\nu}$ du tenseur métrique (et en particulier sans qu'il soit nécessaire d'admettre l'approximation quasi euclidienne) nous supposerons seulement que le champ antisymétrique $\varphi_{\mu\nu}$ est petit ($\sim \varepsilon$) ainsi que ses dérivées de façon à négliger les termes en ε^3 devant l'unité. Dans ce cas la solution générale de $r_{\mu\nu;\rho} = 0$ se réduit à

$$\Delta'_{\underset{\vee}{\mu\nu},\rho} = \overset{\circ}{D}_\rho\,\varphi_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\varphi_{\mu\nu\rho} \qquad (\varphi_{\mu\nu\rho} = \partial_\mu \varphi_{\nu\rho} + \partial_\rho \varphi_{\mu\nu} + \partial_\nu \varphi_{\rho\mu})$$

et, d'après (1), les équations $R_{\mu\nu} = \lambda\, r_{\mu\nu}$ s'écrivent simplement

$$(6)\qquad \overset{\circ}{G}_{\mu\nu} + \overset{\circ}{D}_\rho\, u^\rho_{\mu\nu} - \frac{1}{2}\overset{\circ}{D}_\mu \overset{\circ}{D}_\nu \operatorname{Log} r - \Delta'^{\lambda}_{\underset{\vee}{\mu\rho}}\,\Delta'^{\rho}_{\underset{\vee}{\lambda\nu}} + \underline{K_{\mu\nu}} = \lambda\gamma_{\mu\nu},$$

$$(7)\qquad \overset{\circ}{D}_\rho\,\Delta'^{\rho}_{\underset{\vee}{\mu\nu}} + K_{\underset{\vee}{\mu\nu}} = \lambda\varphi_{\mu\nu}.$$

Dans un espace à courbure constante tel que

$$R^\rho_{\mu\nu\sigma} = \frac{\lambda}{3}(\gamma_{\mu\nu}\,\delta^\rho_\sigma - \gamma_{\mu\sigma}\,\delta^\rho_\nu),$$

on a,

$$(8)\qquad \overset{\circ}{D}{}^\rho \varphi_{\mu\nu\rho} = \overset{\circ}{\Box}\varphi_{\mu\nu} + (\partial_\mu f_\nu - \partial_\nu f_\mu) - \frac{4\lambda}{3}\varphi_{\mu\nu} \neq 0 \qquad \text{et} \qquad \partial^\rho \varphi_{\mu\rho} \simeq f_\mu.$$

La comparaison de (5), (7) et (8) conduit aux équations électromagnétiques (¹)

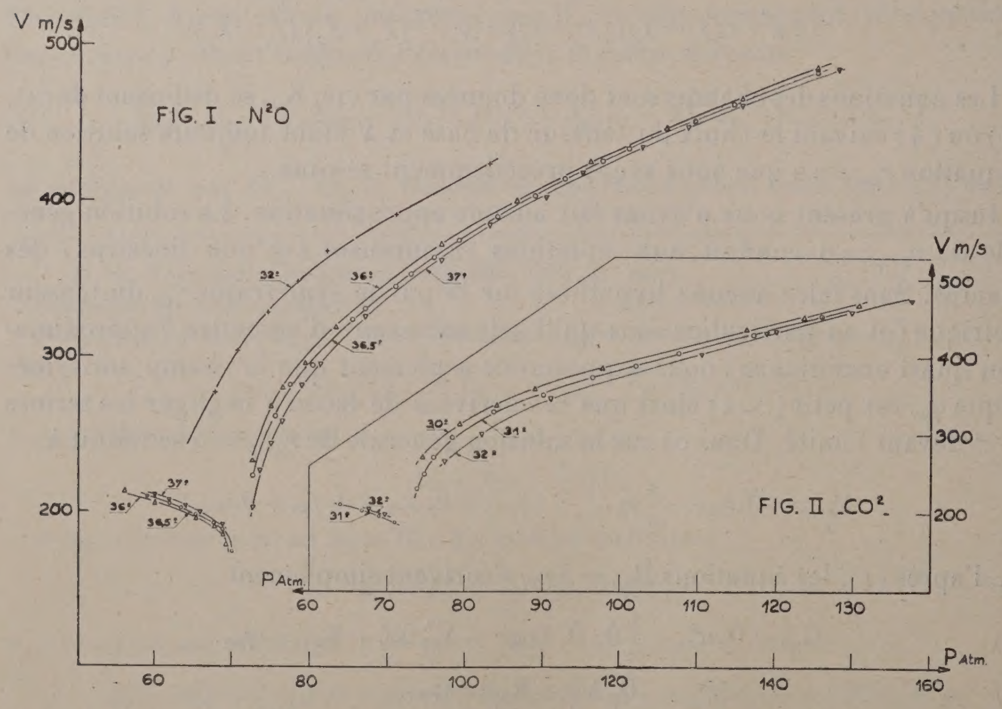
$$\overset{\circ}{\Box}\varphi_{\mu\nu} - (\partial_\mu f_\nu - \partial_\nu f_\mu) + 2\,\underset{\vee}{K_{\mu\nu}} = \frac{2\lambda}{3}\varphi_{\mu\nu}. \tag{9}$$

Ce ne sont pas en général des équations maxwelliennes, car $\varphi_{\underline{\mu\nu\rho}} = 0$ n'est pas forcément réalisé.

Par contre, les équations de la gravitation sont, en première approximation et dans tous les cas, celles de la relativité générale $\overset{\circ}{G}_{\mu\nu} = \lambda\gamma_{\mu\nu}$. L'approximation joue d'ailleurs uniquement sur les termes qui manifestent l'influence de l'électromagnétisme et qui représentent, dans (6), une contribution du second ordre.

ACOUSTIQUE. — *Étude de la vitesse des ultrasons dans les fluides au voisinage du point critique.* Note de M. **Jack Noury**, présentée par M. Gustave Ribaud.

J'avais réalisé antérieurement un dispositif permettant de mesurer la vitesse de propagation des ultrasons dans les gaz comprimés au moyen de la méthode



de la diffraction de la lumière par les ondes ultrasonores (¹). Cette installation qui avait permis d'obtenir quelques résultats préliminaires (²) dans le cas de

(¹) *Cf.* M.-A. Tonnelat, *J. Phys.*, **12**, 1951, p. 81. Ces équations ont déjà été écrites mais dans le cas 3° seulement.

(¹) R. Lucas et P. Biquard, *Comptes rendus*, **194**, 1932, p. 2132.

(²) J. Noury, *Comptes rendus*, **223**, 1946, p. 337 et 378.

l'anhydride carbonique commercial relativement pur, a été notablement perfectionnée au cours de ces dernières années.

J'ai pu ainsi effectuer des mesures de la vitesse des ultrasons dans CO_2 et dans NO_2, avec une précision de ± 2 % pour le liquide et de ± 3 % pour la vapeur.

Voici les résultats expérimentaux qui ont été obtenus avec un quartz oscillant de 3 mm (fréquence : 950 K cycles environ) en suivant les isothermes les plus voisines de l'état critique de ces deux fluides. Ces résultats sont donnés d'une manière complète pour N_2O, sous la forme du tableau I et des courbes correspondantes (*fig.* 1). Pour CO_2, faute de place, je me suis limité ici à la figure II.

TABLEAU I. : N_2O.

37° C		36,5° C		36° C		32° C	
P. Atm.	V. m : s.	P. Atm.	V. m : s	P. Atm.	V. m : s.	P. Atm.	V. m : s.
148,5	486,5	145,2	484	145,2	486	103	425
135,5	463,5	134,5	465	135,5	468	91	390
128,6	449	129,7	453	125,8	449	82,2	369
122,8	432,5	121	435,5	116,1	426,5	78,4	348
115,1	419	117,6	426,5	106,5	401	74,5	328
110,3	403,5	112,7	415,5	96,8	373	70,6	304
103	385,5	108,9	404,5	87,1	336,5	67,7	277
96,8	362	104	391	83,2	319,5	63,8	240,8
87,1	326,5	99,2	376	79,3	296	60	198,5
81,3	295	95,8	364,5	76,4	280,5	–	–
78,9	282	92,9	354	75	268,5	–	–
76,4	258	91	345,5	72,6	233,5	–	–
75	244	87,1	331,5	69,2	179	–	–
73,5	227,5	85,5	324	68,7	185	–	–
72,6	203	80,3	294,5	67,7	190,5	–	–
68,7	191	77,4	282,5	65,3	196	–	–
65,8	198,5	75,5	262	63,3	200	–	–
63,9	203	72,6	223	60	205	–	–
61,9	204,5	70	174	56,1	213,5	–	–
60	210	67,7	193,5	–	–	–	–
–	–	65,3	197,5	–	–	–	–
–	–	63,4	202,5	–	–	–	–
–	–	61,9	205	–	–	–	–
–	–	59	209,5	–	–	–	–

La chambre à expérience est placée dans un double thermostat. L'un, extérieur, à air, est contrôlé par un thermomètre à mercure à contacts électriques, l'autre, intérieur, à bain d'huile, est commandé par un régulateur électronique à thyratron ([3]), le laboratoire étant lui-même thermostaté à ± 0,5° C, on peut maintenir la température du fluide en expérience à ± 0,01° C.

([3]) R. AUMONT, *Rev. Gén. Électr.*, 59, (4), 1950, p. 175-178.

Les différentes pressions sont obtenues au moyen d'une bouteille de réserve dans laquelle le gaz est successivement liquéfié, puis réchauffé; cela permet au fluide en expérience de conserver la même composition pendant toute la durée des mesures. Le gaz carbonique employé provient d'une bouteille du commerce dont la pureté est de 99,5 %. Le protoxyde d'azote provenant également d'une bouteille ordinaire du commerce a été préalablement distillé avant d'être introduit dans la chambre à expérience. Dans la région très voisine de l'état critique, l'état d'agitation du fluide n'a pas permis d'effectuer des mesures optiques convenables.

Une discussion de ces résultats sera donnée prochainement.

PHOTOÉLECTRICITÉ. — *Caractéristique spectrale des photocathodes antimoine-potassium et antimoine-sodium dans l'ultraviolet jusqu'à* 1500 Å. Note (*) de M. **Vladimir Schwetzoff** et Mme **Simone Robin**, présentée par M. Jean Cabannes.

Dans une précédente Note nous constations le désaccord entre les multiples publications sur les photocathodes antimoine-césium et nous exposions les résultats de nos propres mesures dans l'ultraviolet jusqu'à 1500 Å. Il est intéressant de rechercher dans les mêmes conditions les propriétés photoélectriques des alliages de l'antimoine avec les autres métaux alcalins, car il n'existe à notre connaissance aucune publication donnant la courbe de sensibilité spectrale dans l'ultraviolet et les seules que nous connaissions pour le visible ne concernent, outre le césium, que le rubidium ([1]), ([2]) et le lithium ([3]), ([4]).

D'ailleurs les quelques données publiées sur la position du maximum sont contradictoires puisque Görlich ([5]) le situe entre 4200 et 4600 Å pour le Sb-Rb, à 4000 Å pour Sb-K et entre 4000 et 4250 Å pour le Sb-Na, alors que Khlebnikov et Zaitzev ([2]) indiquent 5200 Å pour le Sb-Rb.

Sommer ([6]) se contente de confirmer la constatation, faite auparavant par Görlich que la sensibilité globale de Sb-Rb et Sb-K est plus faible que celle de Sb-Cs.

Mais il restait à voir dans quelle mesure cette diminution de sensibilité globale pour un filament de tungstène (porté à une certaine température de

---

(*) Séance du 23 juillet 1951.

([1]) Görlich et Meyer, *Zeitsch. f. Astrophys.*, 16, 1938, p. 343.

([2]) Khlebnikov et Zaitzev, *Zhurn. techn. Fiziki*, 9, 1939, p. 44.

([3]) Görlich, *Journ. Opt. Soc. Amer*, 31, 1941, p. 504.

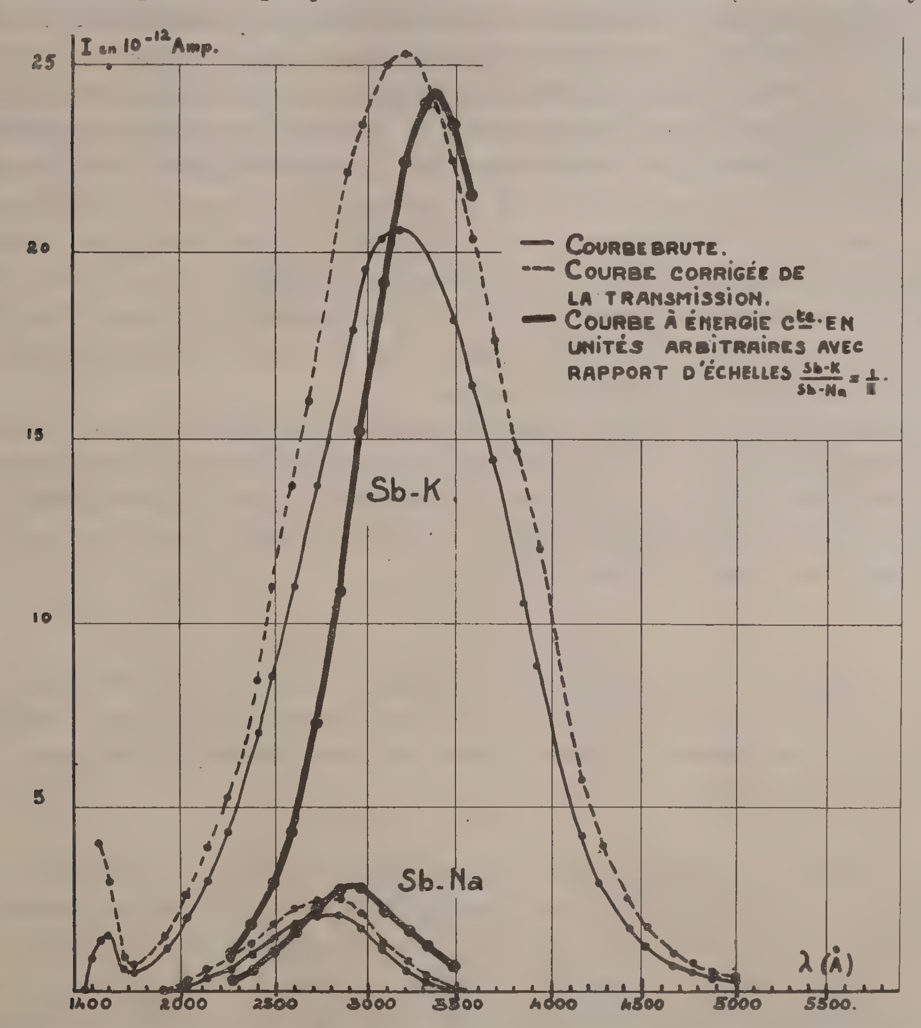
([4]) Schaetti et Baumgartner, *Zeitsch. angew. Math. Phys.*, 1, 1950, p. 268.

([5]) *Zeitsch. techn. Phys.*, 18, 1937, p. 460.

([6]) *Proceed. Phys. Soc.*, 55, 1943, p. 145.

couleur) ne pouvait pas s'expliquer par la légère tendance au décalage du maximum vers l'ultraviolet constatée par Görlich, sans que pour autant l'ordonnée du maximum (à énergie constante) fût beaucoup moindre.

Nous avons donc formé au laboratoire, des photocathodes Sb-K et Sb-Na par le même procédé que précédemment celles de Sb-Cs (absence d'oxygène,



fenêtre souflée en quartz « homosil ») et nous avons relevé leurs caractéristiques spectrales dans les mêmes conditions que précédemment (monochromateur à vide; dispersion 17 Å : mm, fentes 0,6 mm; source : lampe à hydrogène à fenêtre de fluorine). Les courbes et les valeurs ainsi obtenues pour Sb-Cs, Sb-K et Sb-Na sont donc comparables entre elles sans autres hypothèses sur la répartition spectrale de la source.

La sensibilité globale pour un filament de tungstène porté à une température de couleur de 2550° K est de l'ordre de 2,3 μA : lumen pour le Sb-K et bien moindre encore pour le Sb-Na (alors qu'elle était de 12 μA : lumen pour

le Sb-Cs). Les courants d'obscurité sont inappréciables sur une résistance de $4,5 \cdot 10^{11}\,\Omega$.

La figure reproduit les courbes spectrales brutes (relevées avec un électromètre A. O. I. P.), les courbes corrigées de l'absorption et de la réflexion de la fenêtre et du monochromateur et enfin les courbes à énergie constante (en unités arbitraires), obtenues en tenant compte de la répartition énergétique de la source dans l'intervalle 2200-3400 Å où elle est connue [7].

Plusieurs cellules furent sensibilisées dans des conditions semblables et si la dispersion fut notable pour les ordonnées, en revanche la longueur d'onde du maximum se reproduisit à quelques dizaines d'Ångströms près. Ainsi, la longueur d'onde du maximum peut être fixée vers 3400 Å pour le Sb-K, vers 3000 Å pour le Sb-Na et nous ne trouvons qu'un seul maximum dans le domaine spectral exploré avec une décroissance régulière de part et d'autre. Le seuil du Sb-K doit se trouver vers 5500 Å et celui du Sb-Na vers 4 000 Å. Ici encore nous remarquons comme pour Sb-Cs l'absence inattendue de l'effet « normal » aux courtes longueurs d'onde.

En comparant entre elles la série de courbes spectrales, nous pouvons conclure non seulement qu'il existe bien un décalage progressif vers l'ultraviolet, mais encore que la sensibilité du maximum décroît (à énergie égale) quand on passe du Sb-Cs au Sb-K et au Sb-Na, contrairement à ce qui est admis pour les métaux alcalins « purs ».

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'application aux vapeurs mixtes de deux liquides non miscibles des lois de Raoult-Van't Hoff, relatives aux solutions diluées.* Note de MM. **Camille Tourneux**, **Claude Devin** et **Louis Rebéquet**, transmise par M. Pierre Jolibois.

Le raisonnement classique qui a permis à Van't Hoff de retrouver en la complétant la loi cryoscopique empirique de Raoult, est applicable aux vapeurs mixtes de deux corps A, B, non miscibles à l'état liquide, qui, refroidies, déposent une rosée de A. Il conduit, lorsque la dilution de B devient infinie, à l'expression d'une loi hydroscopique, $\Delta t_r = K_r \times C_B/M_B$, avec $K_r = R \times T_r^2/L_v$, de forme identique à la loi cryoscopique, ainsi qu'on pouvait le pressentir, d'après la seule considération de l'étroite analogie des phénomènes.

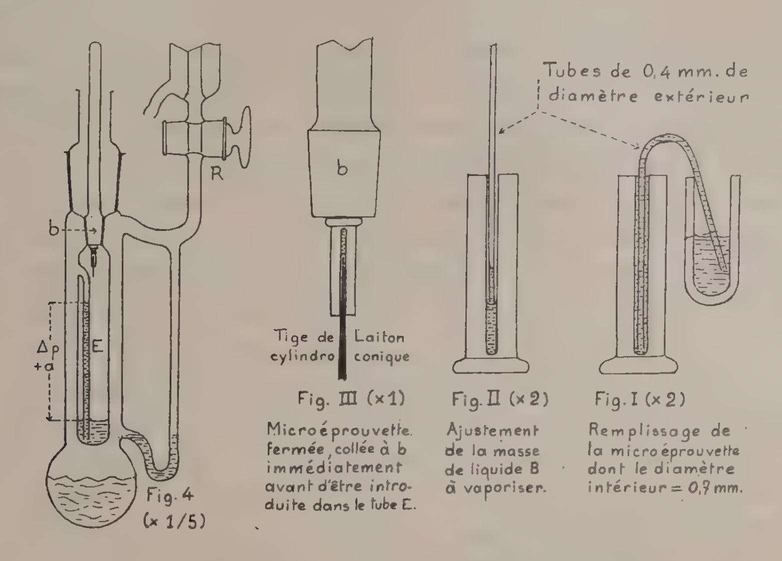
L'abaissement du point de rosée de A est proportionnel à la concentration moléculaire de B dans la vapeur mixte. T_r et L_v sont respectivement la température absolue de rosée et la chaleur de vaporisation de A (à T_r^0), sous la pression atmosphérique.

---

[7] G. Déjardin et Mlle R. Schwegler, *Rev. d'Op.*, 13, 1934, p. 313.

Nous avons vérifié cette loi dans le cas particulier où le corps A est l'eau, en l'appliquant à la détermination approchée des masses moléculaires M_B de corps B connus, non miscibles avec l'eau à l'état liquide. Dans ce cas, $M_B = 5,12 \times C_B/\Delta t_r$, avec $C_B = 100 \times (m_B/m_e)$ (rapport des masses de B et d'eau dans la vapeur).

Les déterminations expérimentales de Δt_r et C_B sont très simples quand la vapeur eutectique émise par le système eau liquide + B liquide est très peu concentrée en B. Alors, $\Delta t_r = t_e - t_{az}$, différence des températures d'ébullition sous la pression atmosphérique, de l'eau pure et de l'hétéroazéotrope. Et les masses aisément mesurables des deux couches liquides du distillat, donnent $C_B = m_B/m_e$ dans la vapeur.



Nous avons obtenu avec trois corps B les résultats suivants :

Nitrobenzène $C_6H_5NO_2$	: $\Delta t_r = 0°,72$;	$C_B = 17,20$;	M = 122,5	au lieu de 123
Acétophénone C_8H_8O	: » 0°,75 ;	» 18,0	» 122,6	» 120
Tétraline $C_{10}H_{12}$	: » 0°,93 ;	» 24,75	» 135,7	» 132

Dans les cas où la vapeur eutectique est trop concentrée en B, nous avons déterminé les Δt_r pour de faibles valeurs de C_B par une microméthode dont voici le principe : Une petite masse m_B, déterminée par pesée, du corps B, est introduite dans une enceinte (tube intérieur d'un tonomètre de Menzies) contenant un peu d'eau liquide et Vcm^3 de vapeur d'eau à la température de rosée t_r sous la pression atmosphérique p. L'air en a été complètement éliminé par un courant de vapeur. La vaporisation totale de B dans cette enceinte à température constante produit une augmentation de pression Δp, que mesure l'ascension de l'eau dans le tube manométrique, diminuée de l'ascension capillaire. La vapeur mixte est donc à la température de rosée t_r sous la

pression $p+\Delta p$. Sous cette pression, la température de rosée de l'eau pure, donnée par les tables de pressions de vapeur, est $t'_r = t_r + \Delta t$; Δt est donc l'abaissement de la température de rosée de l'eau correspondant à la concentration $C_B = 100\ m_B/m_e$ de B dans la vapeur. La masse m_e de vapeur d'eau est donnée en milligrammes par la relation $me/18 = V/[22,4 \times (1+\alpha t) \times 760/p]$. (On détermine t^0_r à 1/100° C près, et les tables de pressions de vapeur de l'eau, donnent la valeur correspondante de p. Pour $t_r = 100 \pm 1°$, $m_e = 0,00077 \times V \times p$, à ± 1 % près).

On a ainsi les éléments du calcul de $M_B = 5,12\ C_B/\Delta t$. Nous avons de préférence utilisé la relation équivalente $M_B = 5,12 \times (\Delta p/\Delta t) \times (C_B/\Delta p)$. Pour $t_r = 100 \pm 1°$, $M_B = 139\ C_B/\Delta p$ à ± 2 % près.

Voici de brèves indications sur l'appareillage et le mode opératoire. Les dimensions du tonomètre limitent à 1,5/100 de mol : mg environ la masse m_B, qui est par suite de l'ordre du milligramme et doit être déterminée avec une microbalance. Les trois opérations suivantes : introduction de B dans le tube E, d'où sort un courant de vapeur à une température voisine de 100°, fermeture de E, ouverture du robinet R pour donner une nouvelle issue à la vapeur, doivent être simultanées. On y parvient en enfermant le liquide B dans une microéprouvette dont la base rodée est fixée temporairement à celle du bouchon rodé du tube E, par une trace d'eau, ou mieux, de gomme arabique. Ainsi, il n'y a plus à faire que deux gestes simultanés. L'épaisseur des parois de la microéprouvette empêche l'échauffement et les pertes par vaporisation du liquide B, dans la vapeur sortant du tube E. La fermeture de la microéprouvette par une tige cylindro-conique dont l'extrémité est très près de la surface du liquide, annule à peu près complètement l'erreur sur Δp que causerait l'introduction d'air dans le tube E.

Voici le détail d'une opération faite avec le sulfure de carbone.

$$m_B = 1,03 \text{ mg},\qquad V = 45,6 \text{ cm}^3,\qquad \Delta p = 99 \text{ mm (eau à } 99°) = 6,99 \text{ mm (Hg)};$$

$$t_r = 99°.00 \qquad \text{d'où} \qquad p = 733,16 \text{ mm},\qquad \frac{\Delta p}{\Delta t} = 26,48,\qquad 5,12\frac{\Delta p}{\Delta t} = 135,6;$$

$$m_e = 26,42 \text{ mg},\qquad C_B = 3,90,\qquad M = 135,6 \times \left(\frac{3,90}{6,99}\right) = 75,6 \text{ au lieu de } 76.$$

Nous avons trouvé en général des valeurs approchées à 2 % environ :

C_6H_6 80,1,	C_7H_8 89,0,	C_6H_{12} 82,0,	Cl_4C 151,2,	$C_4H_{10}O$ 73,

au lieu de

78	92	84	153,8	74.

D'autres méthodes de détermination approchée des masses moléculaires seront exposées ultérieurement.

CHIMIE MINÉRALE. — *Séléniuration topochimique du chlorure cuivreux monocristallin et méthode d'analyse du séléniure cuivreux obtenu.* Note de M. **Roger Molé**, transmise par M. Louis Hackspill.

Les relations qui existent entre le soufre et le sélénium nous ont amené à préparer le séléniure cuivreux dans les mêmes conditions topochimiques que le sulfure cuivreux [1], c'est-à-dire par action de H_2Se gazeux sur des monocristaux de ClCu. Nous avons obtenu ainsi un séléniure $Cu_{2-x}Se$ de formule et de structure voisines de celles de $Cu_{2-x}S$.

La préparation du chlorure cuivreux est conduite comme il a été dit dans une précédente Note [1]. Les cristaux de ClCu sont portés au four à la température que l'on s'est fixée au préalable et soumis à un courant d'hydrogène sélénié pendant 30 mn. L'hydrogène sélénié est obtenu par action de l'hydrogène sur le sélénium en présence de pierre ponce à 440° [2], température à laquelle le rendement est maximum. Pour que la réaction ait lieu en l'absence de toute phase liquide, l'hydrogène sélénié est privé d'eau par condensation à — 40°. Nous avons effectué trois séries d'expériences à 450°, 350° et 300°.

A 450° il y a fusion de ClCu et la réaction du $Cu_{2-x}Se$ ne se fait pas en place. A 300° la réaction est incomplète, les cristaux sont formés simultanément de ClCu et de $Cu_{2-x}Se$.

A 350° et pour une durée de 45 minutes la réaction topochimique est pratiquement complète; les cristaux, de couleur gris acier, restent morphologiquement intacts dans la nacelle. On distingue très nettement des faces triangulaires brillantes, d'autres moins brillantes en forme de dendrites sont recouvertes par un amas de petits cristaux (tétraèdres). Les cristaux ont pseudomorphosé ceux du chlorure cuivreux, dont le paramètre absolu $a_0 = 5,41$ Å ($CuK_\alpha \lambda = 1,539$ Å) [3].

Les rayons X mettent une seule phase en évidence, elle est cubique (ou pseudocubique) à faces centrées, avec un paramètre variant selon les expériences entre 5,76 et 5,84 Å ($CuK_\alpha \lambda = 1,541_8$ Å). Ce paramètre absolu présente ainsi de légères variations que divers auteurs ont signalées [4] pour des séléniures obtenus par union directe de Cu et de Se, ce qui exprime une certaine mobilité pour une phase donnée.

Analyse. — Nous avons mis au point une méthode d'analyse du séléniure cuivreux. On prend une quantité de séléniure cuivreux préparé à 350° et contenant un très faible pourcentage de ClCu et on la dissout dans 50 cm³ de

(1) *Comptes rendus*, 230, 1950, p. 2102.
(2) *Abegg's, Handbuch der anorganische Chemie*, 4, p. 712.
(3) Barth et Lunde, *Norsk geol. Tidskrift*, 8, 1925, p. 281-292.
(4) Rahlfs, *Zeitsch. physik. Chem.*, Abt. B., 31, 1936, p. 157.

NO_3H concentré. On évapore à sec, le résidu ainsi obtenu est complètement soluble. Un premier prélèvement permet de déterminer la quantité de chlorure cuivreux. La précipitation du chlorure, au moyen de nitrate d'argent, doit se faire en milieu nitrique pour éviter la formation de sélénite d'argent, également blanc et insoluble, mais stable à la lumière. La quantité de chlorure d'argent ainsi obtenue est minime (0,001 g de ClAg pour 0,210 g de séléniure de cuivre).

La méthode de Hillebrand ([5]), qui consiste à précipiter le sélénium rouge par SO_2 en présence de HCl 4N, ne convient pas; dans ces conditions, en effet, la précipitation du sélénium est à la fois difficile et incomplète. Pour effectuer correctement l'analyse, il vaut mieux, comme dans le cas du soufre, transformer le sélénium en séléniate ([6]) et effectuer ainsi l'électrolyse du cuivre en premier; ensuite on précipite le sélénium par réduction. De cette façon le sélénium sous forme de séléniate stable ne se combinera plus avec le cuivre déposé sur la cathode et inversement le cuivre entièrement éliminé par électrolyse ne risque plus de précipiter avec le sélénium rouge par simple réduction.

Pour cela on prend une quantité de séléniure, on la dissout dans NO_3H, on l'évapore à sec et on la porte à 250 cm^3, comme précédemment. Une prise de 50 cm^3 est évaporée à sec, reprise par 20 cm^3 NO_3H N/10; traitée par 25 cm^3 de MnO_4K 5 % et portée à l'ébullition pendant 5 mn, on ajoute alors de l'eau oxygénée à 5 % jusqu'à décoloration de la solution et l'on continue l'ébullition pendant 5 mn. On laisse refroidir, on ajoute quelques gouttes HCl N/10, on complète la solution à 200 cm^3 et l'électrolyse à 2 V : 0,4A pendant 6 h. On arrive ainsi à recueillir *tout le cuivre* avec une précision supérieure à 1 ‰. La solution restante est évaporée au bain de sable jusqu'à 20 cm^3, on ajoute alors, toujours au bain de sable, 30 cm^3 HCl concentré et quelques instants après une solution de chlorhydrate d'hydroxylamine à 30 % saturée de SO_2. Le sélénium rouge précipite immédiatement; on laisse reposer quelques instants, filtre et lave successivement avec une solution de HCl N/20, de l'eau, de l'alcool, de l'éther et l'on sèche d'abord à 60° et ensuite à 130°, jusqu'à constance de poids. La méthode d'analyse ainsi établie est sûre et aisément reproductible, avec une précision de 1 % sur l'ensemble.

La composition du séléniure n'est pas stœchiométrique; selon les préparations elle est située entre les limites rapprochées Cu_8Se_5 et $Cu_{8,3}Se_5$. Nous notons un net déficit de cuivre par rapport à la formule Cu_2Se. La densité théorique calculée à partir de la formule Cu_8Se_5 est de 6,30 pour $4Cu_{1,6}Se$ par maille période; la densité mesurée est 6,31. Cette phase Cu_8Se_5 est donc d'un type bien défini.

Le même échantillon soumis à un chauffage à 650° sous vide pendant

---

([5]) HILLEBRAND et LUNDELL, *Applied inorganic analysis*, 1929, p. 258.

([6]) NORWITZ, *Analytica chimica Acta*, 5, 1951, p. 109.

9 h donne une composition très voisine de $Cu_{9,6}Se_5$, mais diffère en outre de la phase de 350° par une densité plus faible ($d = 6,05$) et par l'apparition d'une période multiple qui fera l'objet d'une étude ultérieure.

La phase cubique ou pseudocubique, type Cu_8Se_5, dont la préparation et l'analyse ont été décrites ci-dessus, offre un *exemple de réaction topochimique sur une phase cristallisée*, réaction favorisée par les analogies paramétriques entre ClCu et Cu_8Se_5.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Obtention et propriétés de quelques composés cyclohexaniques possédant une fonction éther.* Note (*) de M. **Max Mousseron** et Mlle **Magdeleine Canet**, présentée par M. Marcel Delépine.

Divers alcoxy-2 cyclohexanols *cis* ont été préparés par hydrogénation des alcoxycétones; l'hydrogénation de la phénoxy-2 cyclohexanone a provoqué la rupture de la fonction éther avec formation presque exclusive de cyclohexanediol-1.2 *cis*. La déshydratation sulfurique des méthoxy-2 cyclohexanols stéréoisomères a été envisagée, ainsi que la pyrolyse des acétates des esters des acides cyclohexanol-2 carboxyliques et le chauffage d'hydroxydes d'ammoniums quaternaires *cis* et *trans*.

Le méthoxy-2 cyclohexanol *cis* ($C_7H_{14}O_2$) a été obtenu par hydrogénation en milieu alcoolique et en présence de Pt Adams (la réaction n'est pas réalisable au nickel Raney) de la méthoxy-2 cyclohexanone (1) : $É_{20}$ 80°; d_{25}^{25} 1,012; n_D^{25} 1,4605; dinitro-3.5 benzoate F 72-73° (F 92-93° pour le *trans*). Ce résultat est comparable à celui déjà signalé dans l'hydrogénation de la N-diméthylamino-2 cyclohexanone qui conduit à l'aminoalcool *cis* (2). On a pu également isoler l'éthoxy-2 cyclohexanol *cis* $É_{20}$ 93°; d_{25}^{25} 0,980; n_D^{25} 1,4557; dinitro-3.5 benzoate F 75-76° (F 80-81° pour le *trans*). Le cyclohexyloxy-2 cyclohexanol *cis* provenant de la cyclohexyloxy-2 cyclohexanone possède un dinitrobenzoate F 72°, alors que celui de l'alcool *trans*, obtenu par action du cyclohexanol sur l'époxycyclohexane en milieu sulfurique, est fusible à 83-84°.

L'hydrogénation de la phénoxy-2 cyclohexanone F 65° (3) a été tentée dans les mêmes conditions; la fixation d'hydrogène correspond approximativement à $5 H_2$ et non à $1 H_2$ pour la seule fonction carbonylée; après distillation, on sépare du cyclohexanediol-1.2 (70 %) formé de 95 % de *cis* et de 5 % de *trans* (4). Le cyclohexane n'a pu être mis en évidence. Dans des conditions semblables, le phénoxy-2 cyclohexanol *trans* ne fixe pas d'hydrogène. La

(*) Séance du 6 août 1951.

(1) Bergmann et Gierth, *Ann. Chem.*, 448, 1926, p. 64.

(2) Mousseron, Jullien et Mlle Canet, *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 479.

(3) Ebel, *Helv. Chim. Acta*, 12, 1929, p. 3; Jacquier, *Bull. Soc. Chim.*, (5), 17, 1950, p. 900.

(4) Winstein et Buckles, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1942, p. 2785.

réduction à l'isopropylate d'aluminium de la phénoxy-2 cyclohexanone conduit uniquement au phénoxy-2 cyclohexanol *trans* F 84°. La rupture du pont éther rappelle celle de l'anisole ([5]); il est intéressant de souligner que, dans notre cas, la polarisation du carbonyle pourrait établir une liaison hydrogène avec le noyau aromatique déclenchant la formation d'une structure quinoïde favorable à l'hydrogénation du cycle benzénique avec rupture.

Déshydratation sulfurique des méthoxy-2 cyclohexanols cis *et* trans. — Par action de l'acide sulfurique concentré à chaud sur les alcools stéréoisomères, on isole des fractions carbonylées. Le méthoxy-2 cyclohexanol *trans* donne le méthylalcyclopentane, tandis que l'alcool *cis* conduit à la cyclohexanone. On peut admettre un mécanisme analogue à celui déjà proposé ([6]), avec protection par le groupe méthoxyle voisin dans le cas du dérivé *trans*. Avec le dérivé *cis*, on assiste à une *trans*-élimination

Signalons le comportement différent des deux alcools stéréoisomères vis-à-vis de PBr_5, le *trans* conduisant avec un mauvais rendement au méthoxy-2 bromo-1 cyclohexane *trans*, tandis que le *cis* fournit un dérivé qui se décompose au cours de la distillation (il en est de même pour le N-diméthylamino-2 cyclohexanol *cis*).

La pyrolyse vers 550° de l'ester acétique du méthoxy-2 cyclohexanol *trans* $É_{15}$ 92° conduit à la cyclohexanone, rappelant les résultats obtenus par Alexander et Mudrak ([7]) dans la pyrolyse d'acétates ou de xanthogénates, avec intervention de pont d'hydrogène. Parallèlement, nous avons examiné la pyrolyse des acétates des esters méthyliques des acides cyclohexanols-2 carboxyliques *cis* et *trans*; les stéréoisomères conduisent tous deux au carbométhoxy-1 cyclohexène (*p*-toluide F 121-122°); ces résultats ne s'accordent pas avec les précédents, mais l'ester de l'acide cyclohexène-2 carboxylique qui aurait pu se former dans la pyrolyse du *cis* a dû subir une transposition par chauffage.

Décomposition d'hydroxydes d'ammoniums quaternaires. — Nous avons également soumis l'iodure de N-triméthyl-1 hydroxy-2 cyclohexylammonium *trans* F 214° à l'action prolongée de l'hydroxyde d'argent en milieu aqueux; le

---

([5]) Waser, Sommer, Landwehr et Gaza, *Helv. Chim. Acta*, **12**, 1929, p. 418.
([6]) Mousseron et Mlle Canet, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 637.
([7]) *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1950, p. 1810.

cyclohexanediol-1.2 *trans* a été uniquement trouvé ([8]). Avec l'iodométhylate F 237° obtenu à partir du N-diméthylamino-2 cyclohexane *cis* ([2]), on isole parallèlement le même cyclohexanediol-1.2 *trans*, selon un mécanisme S_{N^2} sans passer par une forme pontale de protection comme pour le *trans*.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Étude de la structure stérique de certaines β-arylsérines.* Note de Mme **Marianne Kopp**, Mlle **Henriette Larramona**, et M. **Zoltan Welvart**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Les β-arylsérinates d'alcoyle obtenus par condensation en solution alcoolique neutre des esters du glycocolle avec les benzaldéhydes substitués possèdent la structure *érythro*.

Les phénylsérines et leurs dérivés peuvent exister sous deux formes diastéréoisomères; dans le cas de la β-phénylsérine, celles-ci sont connues : la forme *thréo* (I *a*) a été obtenue par condensation de l'aldéhyde benzoïque avec le glycocolle ([1]) et la forme *érythro* (I *b*) par réduction catalytique de l'α-oximino benzoylacétate d'éthyle en milieu acétique ([2]).

$$C_6H_5-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH \quad (I\,a) \qquad\qquad C_6H_5-CH(OH)-CH(NH_2)-COOH \quad (I\,b)$$

Ces deux méthodes, cependant, ne permettent pas d'obtenir certaines β-phénylsérines substituées dans le noyau; par contre, de nombreuses β-arylsérines ont pu être préparées par condensation des esters du glycocolle avec des benzaldéhydes substitués, soit en présence d'éther et de sodium métallique ([3]), soit en présence d'alcool en milieu neutre ([4]). Cette dernière méthode donne, en général, de meilleurs rendements.

$$\begin{array}{l} CH_2-COOR \\ | \\ NH_2 \end{array} \xrightarrow{XC_6H_4CHO} \begin{array}{l} CH_2-COOR \\ | \\ N{=}CH-C_6H_4X \end{array}$$

$$\longrightarrow XC_6H_4CHOHCHNH_2COOR$$

$$\xrightarrow{XC_6H_4CHO} XC_6H_4CHOH-CH(N{=}CH-C_6H_4X)-COOR$$

La configuration stérique des dérivés obtenus par ces deux dernières

([8]) Wilson et Read, *J. Chem. Soc.*, 1935, p. 1273.

([1]) Erlenmeyer et Früstück, *Ann.*, **284**, 1895, p. 36.

([2]) Elphimoff-Felkin et Felkin, *Comptes rendus*, **232**, 1951, p. 241.

([3]) Rosenmund et Dornsaft, *Ber.*, **52**, 1919, p. 1734.

([4]) Bergmann, Genas et Bendas, *Comptes rendus*, **231**, 1950, p. 361.

méthodes n'a pas encore été définie avec certitude. *A priori*, nous supposions que ces condensations conduiraient à la forme *thréo*; en effet, les composés appartenant à des séries analogues [éphédrine [5], thréonine [6], chloromycétine [7]] acquièrent préférentiellement la forme *thréo* chaque fois qu'il y a possibilité d'épimérisation.

Pour déterminer rigoureusement la configuration stérique des esters obtenus par condensation en milieu alcoolique neutre, nous les avons comparés aux dérivés correspondants préparés à partir des *thréo* (I*a*) et *érythro* (I*b*) β-phénylsérines authentiques.

Nos résultats montrent que, dans ces conditions [8], la condensation de glycocollates d'alcoyle avec des benzaldéhydes substitués conduit toujours aux composés *érythro* [9] et non pas aux dérivés *thréo* attendus.

Partie expérimentale. — 1. *Dérivés de la* thréo *β-phénylsérine* [1]. — Le *O, N-diacétyl* thréo *β-phénylsérinate de méthyle* $C_{14}H_{17}O_5N$, F 147°,5-148°,5, est obtenu par action de l'anhydride acétique, en présence de pyridine, sur le chlorhydrate de l'ester de cet amino-acide. Le O, N diacétyl *thréo* β-(*p*-nitrophényl) sérinate d'éthyle [10] est obtenu par nitration du O, N-diacétyl *thréo* β-phénylsérinate d'éthyle.

2. *Dérivés de l'*érythro *β-phénylsérine* [2]. — Le *O, N-diacétyl* érythro β-(p-*nitrophényl*) *sérinate d'éthyle*, $C_{15}H_{18}O_7N_2$, F 138°, est obtenu par la même technique que le dérivé *thréo* correspondant.

3. *Produits obtenus par condensation en milieu alcoolique neutre* [4]. — Nous avons libéré l'ester du glycocolle de son chlorhydrate dans le milieu réactionnel par action de la quantité théorique de méthylate de sodium. La condensation s'effectue à froid pour l'aldéhyde p-nitrobenzoïque et à chaud pour l'aldéhyde benzoïque. L'érythro β-(p-*nitrophényl*) *sérinate d'éthyle*, F 112°-113°, $C_{11}H_{14}O_5N_2$, est libéré de son chlorhydrate par une solution de carbonate de sodium à froid; le *O, N-diacétyl* érythro β-(p-*nitrophényl*) *sérinate*

---

[5] Fourneau, *Traité de Chimie Organique de Grignard*, Masson, Paris, **12**, 1941, p. 436.

[6] Elliott, *J. Chem. Soc.*, 1949, p. 589; 1950, p. 62.

[7] Moersch et Moore, Br. U.S.A. 2513346 (*Chem. Abstr.*, **45**, 1951, p. 179).

[8] Quant à la condensation des mêmes composés en présence de sodium, il est vraisemblable qu'elle conduit également aux dérivés *érythro*. D'ailleurs, Mlle Billet (*Comptes rendus*, **230**, 1950, p. 1358) qui s'est basée sur l'étude de l'activité bactériostatique de la β-(*p*-nitrophényl) sérine obtenue par cette méthode, suppose que ce composé possède la structure *érythro*.

[9] Bergmann et ses collaborateurs [4] ont déjà émis l'hypothèse que tous les β-phénylsérinates d'alcoyle obtenus par cette méthode ont la même structure stérique, sans toutefois préciser la nature de cette structure.

[10] Feitelson, Gunner, Moualim, Petrow, Stephenson et Underhill, *J. Pharm. Pharmacol.*, **3**, 1951, p. 149.

d'éthyle, $C_{15}H_{18}O_7N_2$, F 138°, est préparé par action sur ce chlorhydrate de l'anhydride acétique en présence de pyridine à froid. (L'acétylation en présence d'acétate de sodium à chaud conduit à un produit, F 181°, non encore identifié.) Le O, N-diacétyl *érythro* β-phénylsérinate d'éthyle ([2]) et le *O, N-diacétyl* érythro *β-phénylsérinate de méthyle*, $C_{14}H_{17}O_5N$, F 175°-176°, sont préparés comme précédemment à partir des chlorhydrates correspondants.

PHARMACODYNAMIE. — *Sur la toxicité des paraquinones*. Note de MM. **Fernand Caujolle**, **Paul Couturier** et **Georges Roux**, présentée par M. Gabriel Bertrand.

L'étude de la toxicité comparée des paraquinones n'a fait l'objet de travaux étendus que dans le seul domaine de la vitamine K. Il nous a paru intéressant de définir, suivant les mêmes méthodes, la toxicité de quelques paraquinones simples, en vue d'établir une documentation de référence portant à la fois sur les séries benzénique et naphtalénique.

Sur le Chien chloralosé, nous avons déterminé les doses mortelles, suivant la technique de Tiffeneau, par perfusions intraveineuses lentes, poursuivies pendant 60 (± 20) minutes jusqu'à la mort de l'animal. Les paraquinones ont été dissoutes dans l'huile d'olive neutralisée. Le moment précis de la mort sera défini par l'arrêt des mouvements du cœur, enregistrés graphiquement.

Paraquinones.	Nombre de chiens utilisés	Vitesse moyenne d'administration par minute en γ par kg.	Dose léthale moyenne en g/kg.	Écart maximum en g/kg.
Benzoquinone$_{1.4}$	7	750	0,045	+0,012
Méthyl$_2$ benzoquinone$_{1.4}$	4	700	0,042	+0,008
Isopropyl$_2$ benzoquinone$_{1.4}$	5	1316	0,079	−0,015
Méthyl$_2$ isopropyl$_5$ benzoquinone$_{1.4}$	8	1433	0,086	−0,046
Naphtoquinone$_{1.4}$	6	466	0,028	−0,007
Méthyl$_2$ naphtoquinone$_{1.4}$	6	766	0,046	−0,020

Les symptômes de l'intoxication aiguë chez le Chien offrent une grande homogénéité. Dès la première minute de perfusion, on observe une chute de la pression sanguine, brutale, mais transitoire (3 mn environ), régulièrement suivie d'une remontée avec stabilisation en palier à un niveau légèrement inférieur à celui de la pression initiale; aux doses subléthales, une phase hypertensive survient précédant de 3 mn environ l'effondrement terminal. Le rythme respiratoire est perturbé : à la chute tensionnelle initiale correspondent : dans 40 % des cas une apnée transitoire (1 mn), dans 60 % des cas une diminution de l'amplitude avec accélération du

rythme; en fin de perfusion, l'arrêt brusque des mouvements respiratoires précède de 2 à 4 mn l'arrêt du cœur. Dans 60 % des cas, on observe un syndrome terminal d'œdème aigu du poumon. A l'autopsie les poumons, semés de foyers hémorragiques, sont très fortement congestionnés, le sang est fluide et noir.

Sur la Souris et le Cobaye ont été déterminées la plus grande quantité de quinone jamais mortelle (GQ JM) et la plus petite quantité toujours mortelle (PQ TM), les observations ayant été poursuivies 24 h après l'administration intrapéritonéale des paraquinones étudiées (50 animaux en moyenne par détermination).

	Souris		Cobaye	
Paraquinones.	(GQ JM) (g/kg).	(PQ TM) (g/kg).	(GQ JM) (g/kg).	(PQ TM) (g/kg).
$Benzoquinone_{1.4}$	0,020	0,040	0,010	0,025
$Méthyl_2$ $benzoquinone_{1.4}$	0,010	0,040	0,010	0,050
$Isopropyl_2$ $benzoquinone_{1.4}$	0,250	0,400	0,600	1,000
$Méthyl_2$ $isopropyl_5$ $benzoquinone_{1.4}$	0,040	0,090	0,050	0,110
$Naphtoquinone_{1.4}$	0,0025	0,010	0,005	0,025
$Méthyl_2$ $naphtoquinone_{1.4}$	0,050	0,090	0,050	0,090

Ces résultats soulignent l'agressivité marquée de la naphtoquinone et témoignent, par ailleurs, que l'isopropylation, dans les deux cas particuliers étudiés, a le pouvoir de diminuer nettement la toxicité de la benzoquinone et de la toluquinone.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Recherches sur les composés aminés non saturés. IV. Relations entre la structure et les propriétés pharmacologiques de sels d'ammonium quaternaires acétyléniques.* Note (*) de MM. **Israël Marszak, Jean-Pierre Guermont, Roland Epsztein** et **Joseph Jacob**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Poursuivant nos recherches sur le comportement pharmacologique des sels d'ammonium quaternaires non saturés [1] nous avons été conduits à synthétiser et à étudier une série de produits de formule générale $R—C\equiv C—CH_2N(CH_3)_3I$ (où R = H ou alcoyl) et à les comparer à des alcools qui en dérivent.

L'iodure de triméthylammonium-1 propyne-2 (I) est déjà signalé dans la littérature [2]. Les iodures de triméthylammonium-1 butyne-2 (II), F = 163° et pentyne-2 (III), F = 177°, ont été préparés par iodométhylation, respectivement, des diméthylamino-1 butyne-2 et pentyne-2, eux-mêmes obtenus par

(*) Séance du 6 août 1951.

[1] *Comptes rendus*, 231, 1950, p. 80, 186 et 1378.

[2] Bovet et Bovet-Nitti, *Médicaments du système nerveux végétatif*, édit. Karger, Bâle, 1948, p. 396.

action de l'iodure de méthyle ou d'éthyle sur le dérivé sodé du diméthylamino-1 propyne-2 préparé dans l'ammoniac liquide en présence d'amidure de sodium, suivant une technique employée récemment par Parcell et Pollard [3] dans des cas analogues. La méthode que nous avions utilisée [4] pour la synthèse de l'iodure de triméthylammonium-1 heptyne-2 (V) nous a permis de préparer les iodures de triméthylammonium-1 hexyne-2 (IV), F = 147°, octyne-2 (VI), F = 111°, -méthyl-4 pentyne 2 (VII), F 190°, -diméthyl-4,4 pentyne-2 (VIII), F = 183°, -méthyl-4 pentène-4 yne-2 (IX), F = 231-232°. L'iodure du diméthyl dipropargylammonium (X), F = 134-135°, a été obtenu par action de l'iodure de propargyle sur le diméthylamino-1 propyne-2. L'iodure de triméthylammonium-1 méthyl-4 pentyne-2 ol-4 (XIV), F = 124° a été préparé suivant la méthode générale de synthèse des composés analogues [1]. Les résultats des expériences pharmacologiques sont résumés dans le tableau ci-dessous.

		Activités (*a*).	
		Muscarinique (*b*).	Nicotinique (*c*).
I.	$H-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$	0,005	0,05–0,1
II.	$CH_3-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$	1	0,5–0,1
III.	$CH_3CH_2-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$	2–10	1–2
IV.	$CH_3(CH_2)_2-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$	0,5–1	2
V.	$CH_3(CH_2)_3-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$	0,2–0,5	0,5–1
VI.	$CH_3(CH_2)_4-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$	0,1–0,2	P(*d*)
VII.	$(CH_3)_2CH-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$	0,2–0,3	–
VIII.	$(CH_3)_3C-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$	0	–
IX.	$CH_2=C(CH_3)-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$	1	–
X.	$(HC\equiv C-CH_2)_2N(CH_3)_2I$	<0,005	<0,05
XI.	$HOCH_2-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$ [1]	0,5	–
XII.	$HOCH_2CH_2-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$ [1]	≤ 1	–
XIII.	$HOCH(CH_3)-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$ [1]	0,5–2	–
XIV.	$HOC(CH_3)_2-C\equiv C-CH_2N(CH_3)_3I$	0	–
XV.	$CH_3CH_2-CH_2CH_2-CH_2N(CH_3)_3I$	0,1–0,2	–

(*a*). Les activités sont exprimées par rapport à l'acétylcholine (= 1).
(*b*). Arrêt cardiaque chez le chien.
(*c*). Nicotinique excitante (hypertension chez le chien atropinisé).
(*d*). Ce dérivé est doué d'activité nicotinique non pas excitante, mais paralysante.

Dans ce qui suit, nous n'envisageons que les variations des activités parasympathomimétiques, car l'influence de la fonction acétylénique sur les activités nicotiniques est relativement peu importante.

Dans la série homologue $R-C\equiv C CH_2N^+(CH_3)_3$ le composé

(III) $$CH_3CH_2C\equiv CCH_2-N^+(CH_3)_3$$

possède le maximum d'activité. Malgré la présence d'une triple liaison, cette

(3) *J. Amer. Chem. Soc.*, 12, 1950, p. 312 et 2385.
(4) I. Marszak et A. Marszak-Fleury, *Bull.*, 1950, p. 1305.

série se comporte donc conformément à une règle générale, récemment énoncée par Ing ([5]), suivant laquelle c'est une chaîne de cinq atomes fixée sur la tête cationique $N^{+}(CH_3)_3$ qui permettrait la meilleure adaptation des dérivés de la choline aux récepteurs cellulaires. La triple liaison, en outre, renforce les propriétés de la molécule puisque le dérivé saturé XV correspondant à III est vingt fois moins actif que lui.

Si dans le composé acétylénique III on substitue un atome d'hydrogène du groupement méthylénique situé en position 4 par rapport à l'azote, par un reste CH_3 (VII), l'activité diminue. Elle est abolie lorsque les deux atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupements méthyle (VIII). Mais si ces deux atomes d'hydrogène sont remplacés par un groupement méthylène, le composé vinylacétylénique auquel on aboutit (IX) reste encore fortement actif.

L'importance de l'atome de carbone 4 nous paraît ressortir du fait que le premier terme qui le contient $\overset{4}{C}H_3\overset{3}{C}\equiv\overset{2}{C}.\overset{1}{C}H_2N^{+}(CH_3)_3$ (II), est 200 fois plus actif que son homologue inférieur $HC\equiv C.CH_2N^{+}(CH_3)_3$ (I). Cette différence d'activité rappelle dans une certaine mesure celle qui a été signalée entre l'acétylcholine $CH_3COOCH_2CH_2N^{+}(CH_3)_3$ et l'acétylformocholine $CH_3COOCH_2N^{+}(CH_3)_3$ et l'on est enclin à attribuer au carbone 4 de notre série de composé acétyléniques un rôle analogue à celui joué par le carbone 2 dans l'acétylcholine : on peut se demander s'il n'y a pas un certain parallélisme entre les influences des groupements —C≡C— et —COO— liés respectivement à ces deux carbones. Quoi qu'il en soit, l'activité parasympathomimétique de l'iodure de triméthylammonium-1 pentyne-2 montre une fois de plus l'intérêt qui s'attache aux dérivés acétyléniques. Ce corps est plus actif encore que le plus efficace des alcools que nous avions étudiés précédemment (XIII); la présence d'une fonction oxygénée n'est donc pas nécessairement favorable au développement des propriétés parasympathomimétiques, fait qui ressort encore de la comparaison entre les alcools (XI), (XII) et (XIV) et les composés dont ils dérivent (II), (III) et (VII).

BACTÉRIOLOGIE. — *Action de la cocarboxylase sur l'activité antibiotique de la pénicilline, de la streptomycine et de l'auréomycine, à l'égard du staphylocoque.* Note (*) de M. **Michel Faguet**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

L'addition de cocarboxylase à une culture de staphylocoque Twort ne modifie pas cette culture témoin; mais elle diminue fortement l'action antibiotique de la streptomycine, augmente celle de l'auréomycine et semble sans effet sur celle de la pénicilline.

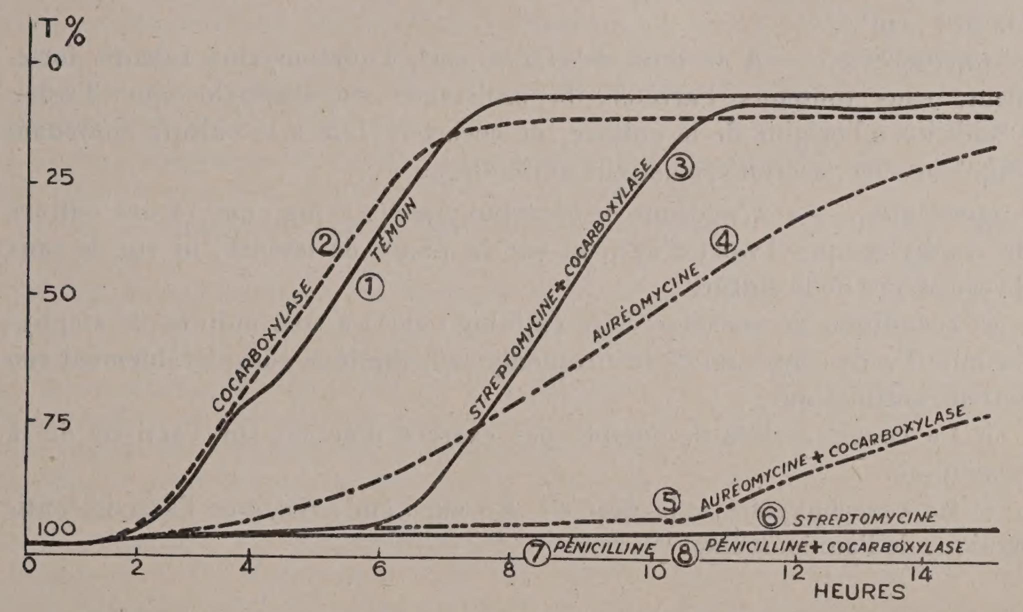
([5]) H. R. Ing, *Sciences*, 109, 1949, p. 264.

(*) Séance du 6 août 1951.

Nous donnons dans cette Note nos résultats concernant l'action de la cocarboxylase sur l'activité de certains antibiotiques : pénicilline, streptomycine, auréomycine, à l'égard du staphylocoque Twort.

D'après les travaux récents ([1]) il semble que la pénicilline agisse comme un effecteur enzymatique inhibant le cycle métabolique des ribonucléotides en agissant au niveau de la coupure entre ribose et base ([2]), et tout particulièrement sur la guanosine, ce qui crée de sérieuses perturbations dans le métabolisme des bactéries sensibles.

Pour la streptomycine et l'auréomycine qui agissent sur un plus grand nombre d'espèces bactériennes que la pénicilline, il ne semble pas que le point



Courbes de croissance des différentes cultures enregistrées au microbiophotomètre.

d'action soit le même, mais les recherches récentes n'apportent aucune précision.

Nous avons étudié l'action de la cocarboxylase (éther pyrophosphorique d'aneurine) sur l'activité antibiotique de la streptomycine, de la pénicilline et de l'auréomycine, sur le staphylocoque Twort. Nous avons utilisé, pour cette étude, notre microbiophotomètre qui enregistre automatiquement les courbes de croissance de six cultures faites simultanément.

Streptomycine. — Nous avons réalisé des cultures de staphylocoque sur

---

([1]) M. Macheboeuf et Gros, *Exp. an. de Biochimie Méd.*, 12, 1951, p. 153.

([2]) K. M. Pandalai et M. George, *Brit. Med. J.*; M. Faguet, *Ann. Inst. Past.*, 74, 1948, p. 75.

lesquelles nous avons fait agir la streptomycine, soit seule, soit additionnée de cocarboxylase. Nous avons fait un grand nombre d'expériences dans lesquelles nous faisions varier les doses de streptomycine ou de cocarboxylase. Une concentration dans le milieu de culture de 2,5 mg : cm^3 de cocarboxylase neutralise en 4 h l'action antibiotique de 3,5 γ : cm^3 de streptomycine. Dans une expérience témoin, nous avons montré que l'addition de cocarboxylase seule à notre milieu de culture n'exerce pas d'action défavorable sur la culture de staphylocoque Twort.

Pénicilline. — Au cours des séries d'essais pratiqués avec la pénicilline, nous n'avons constaté aucune action de la cocarboxylase sur l'activité antibiotique de la pénicilline à des doses variant de 0,008 U. Oxford : cm^3 à 0,4 U. Oxford : cm^3.

Auréomycine. — A la dose de 0,5 γ : cm^3, l'auréomycine ralentit fortement, sans toutefois l'arrêter, la croissance du staphylocoque Twort. L'addition à l'origine de la culture, de cocarboxylase à la culture contenant l'auréomycine, accroît son activité antibiotique.

Conclusions. — 1° L'addition de cocarboxylase (2,5 mg : cm^3) à une culture de staphylocoque Twort n'agit, ni sur la phase de latence, ni sur le taux de croissance de la culture.

2° L'addition de cocarboxylase (2,5 mg : cm^3) à une culture de staphylocoque Twort contenant de la streptomycine, diminue considérablement son activité antibiotique.

3° La cocarboxylase ne semble pas exercer d'action sur l'activité de la pénicilline.

4° La cocarboxylase à la dose de 2,5 mg : cm^3, *renforce* l'activité antibiotique de l'auréomycine.

La séance est levée à 15 h 30 mn. L. B.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

OUVRAGES REÇUS PENDANT LES SÉANCES DE JUILLET 1951.

Lights in Nassau Hall A. Book of the bicentennial Princeton 1746-1946, by CHARLES G. OSGOOD. Princeton, University Press, 1951 ; 1 vol. 22,5 cm.

The orgone energy accumulator its scientific and medical Use., published by *The Wilhelm reich foundation*. Orgonon, Maine, Orgone Institute Press, s. d. ; 1 fasc. 23 cm.

Substances naturelles de synthèse, par J. MATHIEU, A. PETIT, P. POIRIER, LÉON VELLUZ. Préface de Ch. Dufraisse. Vol. I et II. Paris, Masson et Cie, 1951 ; 2 vol. 22,5 cm.

Flore de Madagascar et des Comores. Plantes vasculaires. 153e famille. *Mélastomatacées*, par HENRI PERRIER DE LA BÂTHIE. Paris, Typographie Firmin-Didot, 1951 ; 1 vol. 25 cm (présenté par M. A. Chevalier).

Engrais, Amendements, Produits pour la protection des cultures. Étude et analyse, par DÉSIRÉ LEROUX. Paris, Gauthier-Villars, 1951 ; 1 vol. 27 cm.

Atlas für angewandte Steinkohlen-Petrographie. Essen, Verlag Glückauf, 1951 ; 1 vol. 30 cm.

Documentation mathématique. Textes publiés sous la direction de PAUL BELGODÈRE. Fasc. 1. *Indications pour la dactylographie des textes mathématiques*, par PAUL BELGODÈRE. Fasc. 2. *Choix d'ouvrages mathématiques*, par PAUL BELGODÈRE. Fasc. 4. *Conférences de documentation mathématique*, par PAUL BELGODÈRE. Fasc. 6. *Table cumulative des matières de l'Intermédiaire des mathématiciens.* T. XXI à XXXI (final), années 1914 à 1925, dressée par PAUL BELGODÈRE et ANDRÉ GÉRARDIN. Fasc. 7. *Classification par matières du Mathematical Reviews*, recueillie par PAUL BELGODÈRE. Fasc. 9. *Adresses d'organismes mathématiques et scientifiques extraites de The World of Learning*, sous la direction de PAUL BELGODÈRE. Fasc. 14. *Périodiques scientifiques figurant dans les Bibliothèques de laboratoires de l'École normale supérieure (mathématiques, physique, chimie, zoologie, botanique, géologie).* Liste provisoire des titres dressée par PAUL BELGODÈRE et Mme SIESTRUNCK. Paris, Sermath, 1946 à 1951 ; 7 fasc. 27 cm.

Encyclopédie biologique. XLI. *Traité de lichenologie*, par HENRY DES ABBAYES. Paris, Paul Lechevalier, 1951 ; 1 vol. 25,5 cm.

Bibliothèque scientifique. Les théories de l'évolution. Origines et histoire du transformisme et des idées qui s'y rattachent, par PAUL OSTOYA. Préface de M. R. HEIM. Paris, Payot, 1951 ; 1 vol. 22,5 cm.

Union internationale des sciences biologiques. Série A. N° 10. *Xe Assemblée générale. Stockholm, juillet* 1950. Paris. Au Secrétariat général, 1951 ; 1 vol. 24 cm.

The British Mysidacea, by W. M. TATTERSALL and OLIVE S. TATTERSALL. London, Printed for the Ray Society sold by Bernard Quaritch, 1951 ; 1 vol. 22 cm.

Wave-Theory! Discovery of the cause of gravitation. Book XI. Part I, 1951. *Discoveries in the gravitational theory of the several forces in nature, more especially illuminated by great developments in the mecanique celeste, and the life of Laplace* (1749-1827), *the « Newton of France »* (*Poisson*, 1827), *not adequately analysed in Any existing work;* by THOMAS J. J. SEE. London, Wheldon and Wesley, and Nichols Press, Lynn Mass., 1951 ; 1 fasc. polycopié 27,5 cm.

Le problème de la vaccination antirabique chez le chien, par GOTTLIEB FLÜCKIGER, in *Schweizer Archiv für Tierheilkunde*. Fasc 5. Vol. XCIII, 1951 ; 1 feuillet 21 cm.

Monografie matematyczne. Tom XXIII. *Algèbre des ensembles*, par WACLAW SIERPINSKI. Warszawa, 1951 ; 1 vol. 25 cm.

Connaissance des temps ou des mouvements célestes à l'usage des astronomes et de navigateurs pour l'an 1952, publiée par le BUREAU DES LONGITUDES. Paris, Gauthier-Villars, 1951 ; 1 vol. 24,5 cm.

Institut de France, Académie des sciences morales et politiques. *Notices biographiques et bibliographiques. Membres titulaires et libres. Associés étrangers à la date du 1er juillet* 1950. *Règlement. Fondations. Documents divers.* Paris, Recueil Sirey, 1951 ; 1 vol. 21,5 cm.

Union géodésique et géophysique internationale. Association de météorologie. Réunion de Bruxelles, 1951. *Programme, résumé des communications et rapports nationaux* (Publication A. I. M. N° 9/*a*) (polycopié). Bruxelles, juin 1951 ; 1 vol. 24,5 cm.

Champignons comestibles (*fungi edules*), par le docteur GUILLERMO HERTER. Paris, Paul Lechevalier, 1951 ; 1 vol. 24,5 cm.

Sciences d'aujourd'hui. Collection dirigée par ANDRÉ GEORGE. *La symétrie et ses applications*, par JACQUES NICOLLE. Préface de LOUIS DE BROGLIE. Paris, Albin Michel, 1950 ; 1 vol. 19 cm.

Electron microscopic histology of the heart. An application of Electron microscopic Research to physiology, by BRUNO KISCH, in collaboration with JOAN M. BARDET. New York, Brooklyn medical press, 1951 ; 1 vol. 25,5 cm.

Union internationale pour la protection de la nature. *État de la protection de la nature dans le monde en* 1950. Publié avec le concours financier de l'UNESCO. Bruxelles, 1951 ; 1 vol. 22,5 cm,

Id. — *La natura fonte preziosa e vulnerabile dei beni a noi necessari*. Testo di una lezione per gli scolari d'Italia. Bruxelles, s. d. ; 1 fasc. 23 cm.

NPL. — Jubilee book of the national physical Laboratory, by JOHN LANGDON-DAVIES. London, H. M. Stationery office, 1951 ; 1 vol. 21 cm.

Chimie générale. Introduction à la chimie descriptive et à la chimie théorique moderne, par LINUS PAULING. Traduit par R. PÂRIS. Paris, Dunod, 1951 ; 1 vol. 24,5 cm.

Gouvernement général de Madagascar et dépendances. Carte géologique de reconnaissance à l'échelle de 200000e. *Besalampy* (404) *F. G.* 40-41. Levers de VICTOR HOURCQ, 1934 ; triangulation de CH. ABADIE, 1933, et RAKOTONDRAMAZAVA, 1934 ; topographie par RAKOTONDRAMAZAVA. Notice explicative sur cette feuille par VICTOR HOURCQ. *Soalala* (405) H. I. 40-41, par les mêmes auteurs. *Notice explicative sur cette feuille*, par le même auteur. *Tambokorano* (423) *D. E.* 42-43. Levers de F. TORTOCHAUX, 1947. Travaux consultés : L. BARRABÉ. Triangulation S. G., 1934. CH. ABADIE, 1936. Topographie : CH. ABADIE, E. RAKOTONDRAMAZAVA et RAKOTONIAINA, 1936. Complétage : P. RAKOTOMALALA, 1947. *Bebao* (424) *F. G.* 42-43, par les mêmes auteurs. *Bekodoka* (425) *H. I.* 42-43. Levers 1947, par R. L. KOENIG (A) et F. TORTOCHAUX (B). Travaux consultés : Triangulation, topographie comme précédemment. Complétage : P. RAKOTOMALALA et P. RAMAMONJISOA, 1947. Tananarive, Service des mines de Madagascar, et Paris, Imprimerie nationale 1949 ; 5 feuilles 70 × 55 cm et 2 fasc. 23,5 cm.